

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-318228

(43)Date of publication of application : 16.11.2001

(51)Int.Cl. G02B 5/30
C08J 7/12
// C08L 1:08

(21)Application number : 2000-140245

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 12.05.2000

(72)Inventor : OGAWA MASATAKA
MATSUMOTO HATSUKAZU
TAKEI KENYA

(54) METHOD FOR MANUFACTURING POLARIZING PLATE**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To remove coloring of a saponification treatment liquid for a protective film in a polarizing plate and in an integrated type polarizing plate, provided with a transparent supporting body comprising laminated optically anisotropic layers.

SOLUTION: In the method for manufacturing the polarizing plate consisting of a transparent protective film, a polarizing film and a transparent protective film laminated in this order and the polarizing plate consisting of a transparent protective film, a polarizing film and the transparent support body comprising laminated optically anisotropic layers composed of liquid crystalline molecules, are laminated in this order, and the saponification treatment liquid is passed or circulated through activated carbon in the saponification treatment process of the transparent protective films and the transparent supporting body comprising laminated optically anisotropic layers.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-318228

(P2001-318228A)

(43) 公開日 平成13年11月16日 (2001. 11. 16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト (参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	2 H 0 4 9
C 0 8 J 7/12	C E P	C 0 8 J 7/12	C E P A 4 F 0 7 3
// C 0 8 L 1:08		C 0 8 L 1:08	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2000-140245 (P2000-140245)

(22) 出願日 平成12年 5 月12日 (2000. 5. 12)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 小川 雅隆

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 松本 初一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外 4 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 偏光板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 偏光板、および光学的異方性層を積層した透明支持体を備えた一体型偏光板において、保護膜の酸化处理液の着色を除去する。

【解決手段】 透明保護膜、偏光膜、透明保護膜がこの順に積層されてなる偏光板、および透明保護膜、偏光膜、液晶性分子からなる光学的異方性層を積層した透明支持体がこの順に積層されている偏光板の製造方法であって、透明保護膜、および光学的異方性層を積層した透明支持体を酸化处理する工程において、酸化处理液を活性炭に通過、あるいは循環させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 偏光膜と、その両側に鹼化処理した透明保護膜が積層されてなる偏光板の製造方法であって、透明保護膜を鹼化処理する工程において、鹼化処理液を活性炭に通過もしくは循環させることを特徴とする偏光板の製造方法。

【請求項 2】 鹼化処理した透明保護膜、偏光膜、鹼化処理した、液晶性分子からなる光学的異方性層を積層した透明支持体が、この順に積層されている偏光板の製造方法であって、透明保護膜および光学的異方性層を積層した透明支持体を鹼化処理する工程において、鹼化処理液を活性炭に通過もしくは循環させることを特徴とする偏光板の製造方法。

【請求項 3】 透明保護膜および光学的異方性層を積層した透明支持体を鹼化処理する工程において、測定波長 400 nm における鹼化処理後の鹼化処理液の吸光度を 2.0 未満にすることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の偏光板の製造方法。

【請求項 4】 透明保護膜、および透明支持体がセルロースエステルフィルムからなることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の偏光板の製造方法。

【請求項 5】 透明保護膜、および透明支持体が、芳香族環を少なくとも二つ有し、二つの芳香族環の立体配座を立体障害しない分子構造を有する化合物を含むことを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の偏光板の製造方法。

【請求項 6】 光学的異方性層が、重合性液晶性分子を配向させ、さらに重合性液晶分子の硬化した層であることを特徴とする請求項 2～5 のいずれかに記載の偏光板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、偏光板、および光学的異方性層を積層した透明支持体を備えた一体型偏光板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示装置は、液晶セル、偏光板および光学補償シート（位相差板）からなる。透過型液晶表示装置では、二枚の偏光板を液晶セルの両側に取り付け、一枚または二枚の光学補償シートを液晶セルと偏光板との間に配置する。反射型液晶表示装置では、反射板、液晶セル、一枚の光学補償シート、そして一枚の偏光板の順に配置する。液晶セルは、棒状液晶性分子、それを封入するための二枚の基盤および棒状液晶性分子に電圧を加えるための電極層からなる。液晶セルは、棒状液晶性分子の配向状態の違いで、透過型については、TN (Twisted Nematic)、IPS (In-Plane Switching)、FLC (Ferroelectric Liquid Crystal)、OCB (Optically Compensatory Bend)、STN (Super Twisted Nematic)、VA (Vertically Aligned)、反

射型については、HAN (Hybrid Aligned Nematic) のような様々な表示モードが提案されている。偏光板は、一般に、偏光膜と透明保護膜とからなっており、この偏光膜は、一般に、ポリビニルアルコールにヨウ素または二色性染料の水溶液を含浸させ、さらにこのフィルムを一軸延伸することにより得られる。この偏光膜の両側に二枚の透明保護膜を貼りつけた構成を有する。

【0003】光学補償シートは、画像着色を解消したり、視野角を拡大するために、様々な液晶表示装置で用いられている。光学補償シートとしては、延伸複屈折フィルムが従来から使用されていた。延伸複屈折フィルムからなる光学補償シートに代えて、透明支持体上に液晶性分子（特にディスコティック液晶性分子）から形成された光学異方性層を有する光学補償シートを使用することが提案されている。光学異方性層は、液晶性分子を配向させ、その配向状態固定化することにより形成する。一般に、重合性基を有する液晶性分子を用いて、重合反応によって配向状態を固定化する。液晶性分子は、大きな複屈折を有する。そして、液晶性分子には、多様な配向形態がある。液晶性分子を用いることで、従来の延伸複屈折フィルムでは得ることができない光学的性質を実現することが可能になった。

【0004】光学補償シートの光学的性質は、液晶セルの光学的性質、具体的には上記のような表示モードの違いに応じて決定する。液晶性分子、特にディスコティック液晶性分子を用いると液晶セルの様々な表示モードに対応する様々な光学的性質を有する光学補償シートを製造することができる。ディスコティック液晶性分子を用いた光学補償シートでは、様々な表示モードに対応するものが既に提案されている。例えば、TNモードの液晶セル用光学補償シートは、特開平6-214116号公報、米国特許5583679号、同5646703号、ドイツ特許公報3911620A1号の各明細書に記載がある。また、IPSモードまたはFLCモードの液晶セル用光学補償シートは、特開平10-54982号公報に記載がある。さらに、OCBモードまたはHANモードの液晶セル用光学補償シートは、米国特許5805253号および国際特許出願WO96/37804号に記載がある。さらにまた、STNモードの液晶セル用光学補償シートは、特開平9-26572号公報に記載がある。そして、VAモードの液晶セル用光学補償シートは、特許第2866372号公報に記載がある。

【0005】液晶性分子を用いた光学補償シートと偏光板とを積層して偏光板とすれば、光学補償シートを、偏光素子の一方の透明保護膜として機能させることができる。そのような偏光板は、透明保護膜、偏光膜、透明支持体、そして液晶性分子から形成された光学異方性層の順序の層構成を有する。液晶表示装置は薄型で軽量との特徴があり、構成要素の一つを兼用によって削減すれば、装置をさらに薄く軽量にすることができる。また、

液晶表示装置の構成要素を一つ削減すれば、構成要素の貼り付け工程も一つ削減され、装置を製造する際に故障が生じる可能性が低くなる。液晶性分子を用いた光学補償シートの透明支持体と偏光板の一方の保護膜を共通化した一体型偏光板については、特開平 7-191217 号、同 8-21996 号および同 8-94838 号の各公報に記載がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】透明保護膜、偏光膜、透明保護膜からなる偏光板を製造する場合、および透明保護膜、偏光膜、液晶性分子からなる光学的異方性層を積層した透明支持体からなる一体型偏光板を製造する場合、偏光膜と透明保護膜、および透明支持体（通常は、セルロースエステルフィルム）との親和性が問題になる。ポリビニルアルコールフィルムとセルロースエステルフィルムとの双方を強力に接着できる接着剤がない。そのため、接着剤を用いて偏光膜を透明保護膜、および透明支持体とを接着しても、両者が剥離しやすい。特開平 8-94839 号公報記載の発明は、透明保護膜、および透明支持体を鹼化処理（通常はアルカリ処理）することにより、偏光膜と透明支持体との親和性の問題を解決している。透明支持体を鹼化処理すると、表面部分のセルロースエステルのエステル結合が部分的に加水分解され、セルロースが本来有していた水酸基に戻る。セルロースとポリビニルアルコールとは、共に水酸基を有するポリマーであって親和性が高い。そのため、鹼化処理した透明支持体と偏光膜とは、容易に接着することができる。

【0007】しかし、本発明者が鹼化処理を実施して偏光板、および一体型偏光板を製造したところ、鹼化処理に使用するアルカリ水溶液が、処理後に黄変する問題が生じた。さらに本発明者が研究を進めたところ、鹼化処理において、セルロースエステルフィルムのレターション上昇を目的として添加されているレターション上昇剤や、光学異方性層の液晶性分子がアルカリ水溶液中に溶出して、アルカリ液の黄変の原因となっていることが判明した。鹼化処理のアルカリ水溶液の汚れが著しくなる、特に吸光度 2.0 以上になると、透明保護膜、および光学的異方性層を積層した透明支持体の表面を汚す恐れがあるため、アルカリ液を交換する必要がある。また、アルカリ水溶液の交換頻度が増加すると、アルカリ水溶液の使用量の増加、鹼化装置の稼働時間の減少になり、コストアップになる。したがって、本発明の目的は、黄変した鹼化処理のアルカリ水溶液の着色成分を除去する偏光板および、一体型偏光板の製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記

(1)～(6)の偏光板の製造方法により達成された。

(1) 偏光膜と、その両側に鹼化処理した透明保護膜が

積層されてなる偏光板の製造方法であって、透明保護膜を鹼化処理する工程において、鹼化処理液を活性炭に通過（もしくは循環）させることを特徴とする偏光板の製造方法。

(2) 鹼化処理した透明保護膜、偏光膜、鹼化処理した、液晶性分子からなる光学的異方性層を積層した透明支持体が、この順に積層されている偏光板の製造方法であって、透明保護膜および光学的異方性層を積層した透明支持体を鹼化処理する工程において、鹼化処理液を活性炭に通過（もしくは循環）させることを特徴とする偏光板の製造方法。

(3) 透明保護膜および光学的異方性層を積層した透明支持体を鹼化処理する工程において、測定波長 400 nm における鹼化液の吸光度を 2.0 未満にすることを特徴とする (1) または (2) に記載の偏光板の製造方法。

(4) 透明保護膜、および透明支持体がセルロースエステルフィルムからなることを特徴とする (1)～(3) のいずれかに記載の偏光板の製造方法。

(5) 透明保護膜、および透明支持体が、芳香族環を少なくとも二つ有し、二つの芳香族環の立体配座を立体障害しない分子構造を有する化合物を含むことを特徴とする (1)～(4) のいずれかに記載の偏光板の製造方法。

(6) 光学的異方性層が、重合性液晶性分子を配向させ、さらに重合性液晶分子の硬化した層であることを特徴とする (2)～(5) のいずれかに記載の偏光板の製造方法。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の偏光板は、透明保護膜、偏光膜、透明保護膜がこの順に積層されている構成を有する。本発明の偏光板は、透明保護膜を鹼化処理（アルカリ処理する）工程、そして、透明保護膜、偏光膜、透明保護膜の順に貼り合わせる工程により製造する。また、本発明の一体型偏光板は、透明保護膜、偏光膜、透明支持体、配向膜、および液晶性分子からなる光学的異方性層がこの順に積層された層構成を有する。本発明の一体型偏光板は、配向膜を有する透明支持体に光学異方性層を設ける工程、透明保護膜、および光学異方性層、配向膜、透明支持体の積層体を鹼化処理する工程、そして、透明保護膜、偏光膜、透明支持体、配向膜および光学異方性の順に積層する工程により製造する。なお、本発明は、好ましくは楕円偏光板および一体型楕円偏光板である。鹼化処理工程では、アルカリ水溶液を活性炭に通過、あるいは循環させ、アルカリ水溶液中に溶出した成分を活性炭に接触させ除去させる。

【0010】〔鹼化処理工程〕透明保護膜、および光学異方性層を積層した透明支持体を、アルカリ水溶液に浸漬することにより鹼化処理を実施する。透明保護膜の鹼化表面、および透明支持体の鹼化表面では、透明保護

膜、透明支持体で使用されるセルロースエステルフィルムのセルロースエステルの結合が部分的に加水分解され、偏光膜との親和性が改善されている。アルカリは、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムのようなアルカリ金属の水酸化物であることが好ましい。測定波長400nmにおけるアルカリ水溶液の吸光度が、2.0未満であることが好ましい。アルカリ水溶液のpHは、10以上であることが好ましい。浸漬時間は、20乃至300秒であることが好ましい。処理温度は40乃至70℃であることが好ましい。浸漬終了後、透明保護膜、および透明支持体を光学異方性層との積層体を水で洗浄することが好ましい。

【0011】[酸化处理液の活性炭処理工程] 酸化处理液中に溶出した着色成分を活性炭に吸着、除去させる処理を実施する。活性炭は、酸化处理液中の着色成分を除去する機能を有すれば良く、その形態、材質、等は特に限定されない。活性炭を直接アルカリ水溶液槽に入れる方法であったり、酸化处理液槽と活性炭を充填した浄化装置間に酸化处理液を循環させる方法であっても構わない。

【0012】[透明保護膜] 透明保護膜としては、ポリマーフィルムが用いられる。保護膜が透明であるとは、光透過率が80%以上であることを意味する。透明保護膜としては、一般にセルロースエステルフィルム、好ましくはアセチルセルロースフィルムが用いられる。セルロースエステルフィルムは、ソルベントキャスト法により形成することが好ましい。透明保護膜の厚さは、20乃至500μmであることが好ましく、50乃至200μmであることがさらに好ましい。透明保護膜には、レターデーション上昇剤を使用することができ、下記の透明支持体と同様に、芳香族環を少なくとも二つ有し、二つの芳香族環の立体配座を立体障害しない分子構造を有する化合物を使用することができる。

【0013】[偏光膜] 偏光膜は、エチレン-酢酸ビニル共重合体系部分酸化するポリマー、部分ホルマール化ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールのような親水性ポリマーからなるフィルムを延伸した後、ヨウ素または二色性染料を吸着させたものや、ポリ塩化ビニルのようなプラスチックフィルムを処理して、ポリエンを配向させたものである。

【0014】[透明支持体] 透明支持体の厚さは、20乃至500μmであることが好ましく、50乃至200μmであることがさらに好ましい。透明支持体が光学的等方性であることが好ましい場合は、上記透明保護膜と同様に通常のセルロースエステルフィルムを用いることができる。透明支持体に光学的異方性が要求される場合は、レターデーションが高いセルロースエステルフィルムを用いることが好ましい。セルロースエステルフィルムの面内レターデーション(R_e)は、セルロースエステルフィルムの延伸により調整(高い値と)することが

できる。セルロースエステルフィルムの厚み方向のレターデーション(R_{th})は、(1)レターデーション上昇剤の使用、(2)平均酢化度(アセチル化度)の調整または(3)冷却溶解法によるフィルムの製造により調整(高い値と)することができる。これにより、従来は光学的等方性と考えられていたセルロースエステルフィルムを、光学補償機能を有する光学的異方性透明支持体として使用できるようになった。光学的異方性支持体の厚み方向のレターデーション値(R_{th})は、60乃至1000nmであることが好ましい。また、面内のレターデーション値(R_e)は、-50乃至50nmであることが好ましく、-20乃至20nmであることが更に好ましい。厚み方向のレターデーション値は、厚み方向の複屈折率にフィルムの厚みを乗じた値である。面内のレターデーション値は、面内の複屈折率にフィルムの厚みを乗じた値である。具体的な値は、測定光の入射方向をフィルム膜面に対して鉛直方向として、遅相軸を基準とする面内レターデーションの測定結果と、入射方向をフィルム膜面に対する鉛直方向に対して傾斜させた測定結果から外装して求める。測定はエリブソメーター(例えば、M-150:日本分光(株)製)を用い実施できる。測定波長としては、632.8nm(He-Neレーザー)を採用する。厚み方向のレターデーション値(R_{th})と面内レターデーション値(R_e)とは、それぞれ下記式(1)および(2)に従って算出する。

$$\text{式(1)} \quad R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

$$\text{式(2)} \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

式中、n_xはフィルム面内のx方向の屈折率であり、n_yはフィルム平面内のy方向の屈折率であり、n_zはフィルム面に垂直な方向の屈折率であり、そしてdはフィルムの厚み(nm)である。

【0015】セルロースエステルとしては、セルロースの低級脂肪酸エステルを用いることが好ましい。低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味する。炭素原子数は、2(セルロースアセテート)、3(セルロースプロピオネート)または4(セルロースブチレート)であることが好ましい。セルロースアセテートが特に好ましい。セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートのような混合脂肪酸エステルを用いてもよい。セルロースアセテートの平均酢化度(アセチル化度)は、55.0%以上62.5%未満であることが好ましい。フィルムの物性の観点では、平均酢化度は、58.0%以上62.5%未満であることがさらに好ましい。ただし、平均酢化度が55.0%以上58.0%未満(好ましくは57.0%以上58.0%未満)であるセルロースアセテートを用いると、厚み方向のレターデーションが高いフィルムを製造することができる。

【0016】レターデーション上昇剤を用いて、厚み方向のレターデーションを高い値とすることもできる。レ

ターデーション上昇剤としては、芳香族環を少なくとも二つ有し、二つの芳香族環の立体配座を立体障害しない分子構造を有する化合物を使用できる。レターデーション上昇剤は、セルロースエステル100重量部に対して、0.3乃至20重量部の範囲で使用する事が好ましい。少なくとも二つの芳香族環を有する化合物は、炭素原子7個分以上のπ結合性の平面を有する。二つの芳香族環の立体配座を立体障害しなければ、二つの芳香族環は、同一平面を形成する。本発明者の研究によれば、セルロースエステルフィルムのレターデーションを上昇させるためには、複数の芳香族環により同一平面を形成することが重要である。本明細書において、「芳香族環」は、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。芳香族炭化水素環は、6員環（すなわち、ベンゼン環）であることが特に好ましい。

【0017】芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ビリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ビリジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が好ましい。

【0018】レターデーション上昇剤が有する芳香族環の数は、2乃至20であることが好ましく、2乃至12であることがより好ましく、2乃至8であることがさらに好ましく、2乃至6であることが最も好ましい。3以上の芳香族環を有する場合、少なくとも二つの芳香族環の立体配座を立体障害しなければよい。二つの芳香族環の結合関係は、(a)縮合環を形成する場合、(b)単結合で直結する場合および(c)連結基を介して結合する場合に分類できる（芳香族環のため、スピロ結合は形成できない）。レターデーション上昇機能の観点では、(a)～(c)のいずれでもよい。ただし、(b)または(c)の場合は、二つの芳香族環の立体配座を立体障害しないことが必要である。

【0019】(a)の縮合環（二つ以上の芳香族環の縮合環）の例には、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環、アセナフチレン環、ピフェニレン環、ナフタセン環、ピレン環、インドール環、イソインドール環、ベン

ゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、プリン環、インダゾール環、クロメン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、キサンテン環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサチン環、フェノキサジン環およびチアントレン環が含まれる。ナフタレン環、アズレン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環およびキノリン環が好ましい。(b)の単結合は、二つの芳香族環の炭素原子間の結合であることが好ましい。二以上の単結合で二つの芳香族環を結合して、二つの芳香族環の間に脂肪族環または非芳香族性複素環を形成してもよい。

【0020】(c)の連結基も、二つの芳香族環の炭素原子と結合することが好ましい。連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、-CO-、-O-、-NH-、-S-またはそれらの組み合わせであることが好ましい。組み合わせからなる連結基の例を以下に示す。なお、以下の連結基の例の左右の関係は、逆になってもよい。

c1: -CO-O-

c2: -CO-NH-

c3: -アルキレン-O-

c4: -NH-CO-NH-

c5: -NH-CO-O-

c6: -O-CO-O-

30 c7: -O-アルキレン-O-

c8: -CO-アルケニレン-

c9: -CO-アルケニレン-NH-

c10: -CO-アルケニレン-O-

c11: -アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-

c12: -O-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-O-

c13: -O-CO-アルキレン-CO-O-

c14: -NH-CO-アルケニレン-

40 c15: -O-CO-アルケニレン-

【0021】芳香族環および連結基は、置換基を有していてもよい。ただし、置換基は、二つの芳香族環の立体配座を立体障害しないことが必要である。立体障害では、置換基の種類および位置が問題になる。置換基の種類としては、立体的に高い置換基（例えば、3級アルキル基）が立体障害を起こしやすい。置換基の位置としては、芳香族環の結合に隣接する位置（ベンゼン環の場合はオルト位）が置換された場合に、立体障害が生じやすい。置換基の例には、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I）、ヒドロキシル、カルボキシル、シアノ、アミ

ノ、ニトロ、スルホ、カルバモイル、スルファモイル、ウレイド、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪族置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基および非芳香族性複素環基が含まれる。

【0022】アルキル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基の方が好ましく、直鎖状アルキル基が特に好ましい。アルキル基は、さらに置換基（例、ヒドロキシ、カルボキシ、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基）を有していてもよい。アルキル基の（置換アルキル基を含む）例には、メチル、エチル、*n*-ブチル、*n*-ヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチルおよび2-ジエチルアミノエチルが含まれる。アルケニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基の方が好ましく、直鎖状アルケニル基が特に好ましい。アルケニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルケニル基の例には、ビニル、アリルおよび1-ヘキセニルが含まれる。アルキニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルキニル基よりも鎖状アルキニル基の方が好ましく、直鎖状アルキニル基が特に好ましい。アルキニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルキニル基の例には、エチニル、1-ブチニルおよび1-ヘキシニルが含まれる。

【0023】脂肪族アシル基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシル基の例には、アセチル、プロパノイルおよびブタノイルが含まれる。脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシルオキシ基の例には、アセトキシが含まれる。アルコキシ基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルコキシ基は、さらに置換基（例、アルコキシ基）を有していてもよい。アルコキシ基の（置換アルコキシ基を含む）例には、メトキシ、エトキシ、ブトキシおよびメトキシエトキシが含まれる。アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノおよびエトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0024】アルキルチオ基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルキルチオ基の例には、メチルチオ、エチルチオおよびオクチルチオが含まれる。アルキルスルホニル基の炭素原子数は、1乃至8である

ことが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メタンスルホニルおよびエタンスルホニルが含まれる。脂肪族アミド基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アミド基の例には、アセトアミドが含まれる。脂肪族スルホンアミド基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミドおよび*n*-オクタンスルホンアミドが含まれる。脂肪族置換アミノ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族置換アミノ基の例には、ジメチルアミノ、ジエチルアミノおよび2-カルボキシエチルアミノが含まれる。脂肪族置換カルバモイル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換カルバモイル基の例には、メチルカルバモイルおよびジエチルカルバモイルが含まれる。脂肪族置換スルファモイル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族置換スルファモイル基の例には、メチルスルファモイルおよびジエチルスルファモイルが含まれる。脂肪族置換ウレイド基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換ウレイド基の例には、メチルウレイドが含まれる。非芳香族性複素環基の例には、ビペリジンおよびモルホリンが含まれる。

【0025】レターデーション上昇剤の分子量は、300乃至800であることが好ましい。レターデーション上昇剤の沸点は、260℃以上であることが好ましい。沸点は、市販の測定装置（例えば、TG/DTA100、セイコー電子工業（株）製）を用いて測定できる。

【0026】ソルベントキャスト法によりセルロースエステルフィルムを製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、セルロースエステルを有機溶媒に溶解した溶液（ドープ）を用いてフィルムを製造する。有機溶媒は、炭素原子数が3乃至12のエーテル、炭素原子数が3乃至12のケトン、炭素原子数が3乃至12のエステルおよび炭素原子数が1乃至6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基（すなわち、-O-、-CO-および-COO-）のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

【0027】炭素原子数が3乃至12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが含まれる。炭素原子数が3乃至12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメ

チルシクロヘキサノンが含まれる。炭素原子数が3乃至12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25乃至75モル%であることが好ましく、30乃至70モル%であることがより好ましく、35乃至65モル%であることがさらに好ましく、40乃至60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。また、二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

【0028】冷却溶解法を採用せずに、一般的な方法で溶液を調製してもよい。一般的な方法とは、0℃以上の温度（常温または高温）で、処理することを意味する。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドープの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素（特にメチレンクロリド）を用いることが好ましい。セルロースエステル量は、得られる溶液中に10乃至40重量%含まれるように調整する。セルロースエステル量は、10乃至30重量%であることがさらに好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。溶液は、常温（0乃至40℃）でセルロースエステルと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、セルロースエステルと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は40℃以上であり、好ましくは60乃至200℃であり、さらに好ましくは80乃至110℃である。

【0029】各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の

壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けることが好ましい。容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0030】冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒（ハロゲン化炭化水素以外の有機溶媒）中にも、セルロースエステルを溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でセルロースエステルを溶解できる溶媒（例えば、ハロゲン化炭化水素）であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。また、冷却溶解法を用いると、製造するセルロースエステルフィルムのレターデーションが高い値になる。冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にセルロースエステルを攪拌しながら徐々に添加する。セルロースエステルの量は、この混合物中に10乃至40重量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースエステルの量は、10乃至30重量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0031】次に、混合物を-100乃至-10℃（好ましくは-80乃至-10℃、さらに好ましくは-50乃至-20℃、最も好ましくは-50乃至-30℃）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（-75℃）や冷却したジエチレングリコール溶液（-30乃至-20℃）中で実施できる。このように冷却すると、セルロースエステルと有機溶媒の混合物は固化する。冷却速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして1000℃/秒が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

【0032】さらに、これを0乃至200℃（好ましくは0乃至150℃、さらに好ましくは0乃至120℃、最も好ましくは0乃至50℃）に加温すると、有機溶媒中にセルロースエステルが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。加温速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。加温速度は、速いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして1000℃/秒が実用的な上限である。なお、加温速度は、加温を開始する時の温度と最終的な加温温度との差を加温を開始してか

ら最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値である。

【0033】以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不十分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。

【0034】冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加圧し、加温時の減圧すると、溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。なお、セルロースアセテート（酢化度：60.9%、粘度平均重合度：299）を冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した20重量%の溶液は、示差走査熱量測定（DSC）によると、33℃近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移温度プラス10℃程度の温度で保存する必要がある。ただし、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの平均酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒により異なる。

【0035】調製したセルロースエステル溶液（ドープ）から、ソルベントキャスト法によりセルロースエステルフィルムを製造することが好ましい。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が18乃至35%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。ドープは、表面温度が10℃以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。流延した2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取り、さらに100から160℃まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドープがゲル化することが必要である。本発明に従い調製した溶液（ドープ）は、この条件を満足する。製造

するフィルムの厚さは、40乃至120μmであることが好ましく、70乃至100μmであることがさらに好ましい。

【0036】セルロースエステルフィルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥速度を向上するために、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート（TPP）およびトリクレジルホスフェート（TCP）が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート（DMP）、ジエチルフタレート（DEP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジオクチルフタレート（DOP）、ジフェニルフタレート（DPP）およびジエチルヘキシルフタレート（DEHP）が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル（OACTE）およびO-アセチルクエン酸トリブチル（OACTB）が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤（DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP）が好ましく用いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。可塑剤の添加量は、セルロースエステルの量の0.1乃至25重量%であることが好ましく、1乃至20重量%であることがさらに好ましく、3乃至15重量%であることが最も好ましい。

【0037】セルロースエステルフィルムには、劣化防止剤（例、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン）や紫外線防止剤を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製する溶液（ドープ）の0.01乃至1重量%であることが好ましく、0.01乃至0.2重量%であることがさらに好ましい。添加量が0.01重量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が1重量%を越えると、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト（滲み出し）が認められる場合がある。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）を挙げることができる。紫外線防止剤については、特開平7-11056号公報に記載がある。なお、平均酢化度が55.0乃至58.0%であるセルロースアセテートは、平均酢化度が58.0%以上であるセルローストリアセテートと比較して、調製した溶液の安定性や製造したフィルムの物性が劣るとの欠点がある。しかし、上記のような劣化防止剤、特にブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）のような酸化防止

剤を用いることで、この欠点を実質的に解消することが可能である。

【0038】〔配向膜〕配向膜は、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュア・プロジェクト法（LB膜）による有機化合物（例、 ω -トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアリン酸メチル）の累積のような手段で、設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。ポリマーのラビング処理により形成する配向膜が特に好ましい。ラビング処理は、ポリマー層の表面を、紙や布で一定方向に、数回こすることにより実施する。配向膜に使用するポリマーの種類は、液晶セルの表示モードの種類に応じて決定する。液晶セル内の棒状液晶性分子の多くが実質的に垂直に配向している表示モード（例、VA、OCB、HAN）では、光学的異方性層の液晶性分子を実質的に水平に配向させる機能を有する配向膜を用いる。液晶セル内の棒状液晶性分子の多くが実質的に水平に配向している表示モード

（例、STN）では、光学的異方性層の液晶性分子を実質的に垂直に配向させる機能を有する配向膜を用いる。液晶セル内の棒状液晶性分子の多くが実質的に斜めに配向している表示モード（例、TN）では、光学的異方性層の液晶性分子を実質的に斜めに配向させる機能を有する配向膜を用いる。

【0039】具体的なポリマーの種類については、前述した様々な表示モードに対応するディスコティック液晶性分子を用いた光学補償シートについての文献に記載がある。配向膜に使用するポリマーを架橋して、配向膜の強度を強化してもよい。配向膜に使用するポリマーに架橋性基を導入して、架橋性基を反応させることにより、ポリマーを架橋させることができる。なお、配向膜に使用するポリマーの架橋については、特開平8-338913号公報に記載がある。配向膜の厚さは、0.01乃至5 μ mであることが好ましく、0.05乃至1 μ mであることがさらに好ましい。なお、配向膜を用いて液晶性分子を配向させてから、その配向状態のまま液晶性分子を固定して光学的異方性層を形成し、光学的異方性層のみを支持体上に転写してもよい。配向状態で固定されたディスコティック液晶性分子は、配向膜がなくても配向状態を維持することができる。そのため、光学補償シートでは、配向膜は（ディスコティック液晶性分子を含む光学補償シートの製造において必須ではあるが）必須の要素ではない。

【0040】〔光学的異方性層〕光学的異方性層は、液晶性分子から形成する。液晶性分子としては、棒状液晶性分子またはディスコティック液晶性分子が好ましく、ディスコティック液晶性分子が特に好ましい。棒状液晶性分子としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサニルカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサニル類、シアノ置換フェニルビリミジン類、アルコキシ置換フェニルビリミジン類、フェニルジオキサニル類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。以上のような低分子液晶性分子だけではなく、高分子液晶性分子も用いることができる。高分子液晶性分子は、以上のような低分子液晶性分子に相当する側鎖を有するポリマーである。高分子液晶性分子を用いた光学補償シートについては、特開平5-53016号公報に記載がある。

【0041】ディスコティック液晶性分子は、様々な文献（C. Destrad et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 71, page 111 (1981)；日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節（1994）；B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Commun., page 1794 (1985)；J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 116, page 2655 (1994)）に記載されている。ディスコティック液晶性分子の重合については、特開平8-27284号公報に記載がある。ディスコティック液晶性分子を重合により固定するためには、ディスコティック液晶性分子の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する。従って、ディスコティック液晶性分子は、下記式（I）で表わされる化合物であることが好ましい。

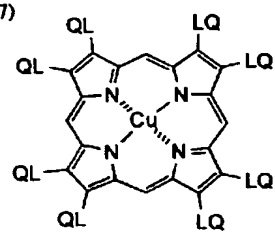
【0042】（I）

$D(-L-Q)_n$

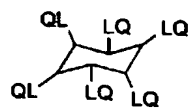
式中、Dは円盤状コアであり；Lは二価の連結基であり；Qは重合性基であり；そして、nは4乃至12の整数である。式（I）の円盤状コア（D）の例を以下に示す。以下の各例において、LQ（またはQL）は、二価の連結基（L）と重合性基（Q）との組み合わせを意味する。

【0043】

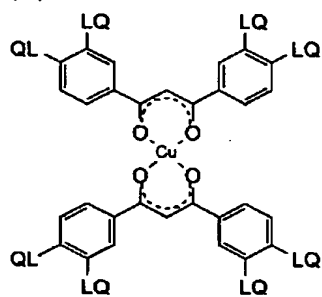
〔化1〕

19
(D7)

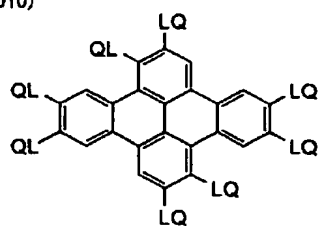
(D8)



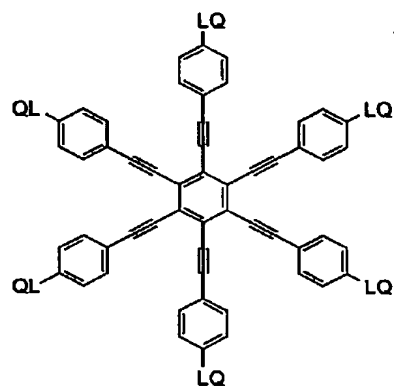
(D9)



(D10)

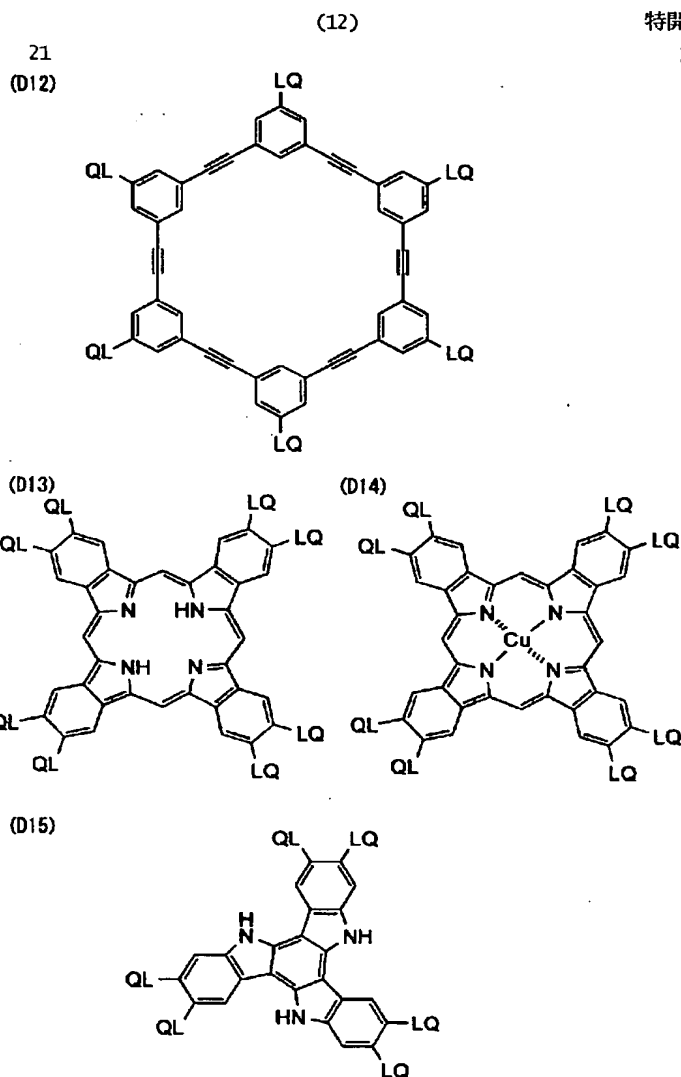


(D11)



[0045]

[化3]



【0046】式(1)において、二価の連結基(L)は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。二価の連結基(L)は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ および $-\text{S}-$ からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた基であることがさらに好ましい。二価の連結基(L)は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-\text{CO}-$ および $-\text{O}-$ からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた基であることが最も好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルケニレン基の炭素原子数は、2乃至12であることが好ましい。アリーレン基の炭素原子数は、6乃至10であることが好ましい。アルキレン基、アルケニレン基およびアリーレン基は、置換基(例、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ、アルコキシ基、アシルオキシ基)を有していてもよ

い。二価の連結基(L)の例を以下に示す。左側が円盤状コア(D)に結合し、右側が重合性基(P)に結合する。ALはアルキレン基またはアルケニレン基を意味し、ARはアリーレン基を意味する。

【0047】L1: $-\text{AL}-\text{CO}-\text{O}-\text{AL}-$

L2: $-\text{AL}-\text{CO}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-$

L3: $-\text{AL}-\text{CO}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{AL}-$

L4: $-\text{AL}-\text{CO}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

L5: $-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-$

L6: $-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-$

L7: $-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

L8: $-\text{CO}-\text{NH}-\text{AL}-$

L9: $-\text{NH}-\text{AL}-\text{O}-$

L10: $-\text{NH}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

L11: $-\text{O}-\text{AL}-$

L12: $-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-$

【0048】L13: $-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

L14: $-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{AL}-$

23

L15: $-\text{O}-\text{AL}-\text{S}-\text{AL}-$
 L16: $-\text{O}-\text{CO}-\text{AL}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$
 L17: $-\text{O}-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{CO}-$
 L18: $-\text{O}-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$
 L19: $-\text{O}-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{C}$
 $\text{O}-$
 L20: $-\text{O}-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{A}$
 $\text{L}-\text{O}-\text{CO}-$
 L21: $-\text{S}-\text{AL}-$
 L22: $-\text{S}-\text{AL}-\text{O}-$
 L23: $-\text{S}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$
 L24: $-\text{S}-\text{AL}-\text{S}-\text{AL}-$
 L25: $-\text{S}-\text{AR}-\text{AL}-$

【0049】なお、STNモードのような棒状液晶性分*

(Q1) $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (Q2) $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (Q3) $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$

(Q4) $-\text{CH}=\text{CH}-(n)\text{C}_3\text{H}_7$ (Q5) $-\text{C}=\text{CH}_2$ (Q6) $-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3$
 CH_3 CH_3

(Q7) $-\text{C}\equiv\text{CH}$ (Q8) $-\text{CH}-\text{CH}_2$ (Q9) $-\text{CH}-\text{CH}_2$ (Q10) $-\text{SH}$
 O H

(Q11) $-\text{CHO}$ (Q12) $-\text{OH}$ (Q13) $-\text{CO}_2\text{H}$ (Q14) $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$

(Q15) $-\text{NH}_2$ (Q16) $-\text{SO}_3\text{H}$ (Q17) $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$

【0052】重合性基(Q)は、不飽和重合性基(Q1~Q7)、エポキシ基(Q7)またはアジリジニル基(Q8)であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基(Q1~Q6)であることが最も好ましい。式(1)において、nは4乃至12の整数である。具体的な数字は、ディスコティックコア(D)の種類に応じて決定される。なお、複数のLとQの組み合わせは、異なってもよいが、同一であることが好ましい。

【0053】二種類以上のディスコティック液晶性分子を併用してもよい。例えば、以上述べたような重合性ディスコティック液晶性分子と非重合性ディスコティック液晶性分子とを併用することができる。非重合性ディスコティック液晶性分子は、前述した重合性ディスコティック液晶性分子の重合性基(P)を、水素原子またはアルキル基に変更した化合物であることが好ましい。すなわち、非重合性ディスコティック液晶性分子は、下記式(II)で表わされる化合物であることが好ましい。

(II)

D $-(\text{L}-\text{R})$ 。

式中、Dは円盤状コアであり；Lは二価の連結基であり；Rは水素原子またはアルキル基であり；そして、nは4乃至12の整数である。式(II)の円盤状コア

24

*子がねじれ配向している液晶セルを、光学的に補償するためには、ディスコティック液晶性分子もねじれ配向させることが好ましい。上記AL(アルキレン基またはアルケニレン基)に、不斉炭素原子を導入すると、ディスコティック液晶性分子を螺旋状にねじれ配向させることができる。また、不斉炭素原子を含む光学活性を示す化合物(カイラル剤)を光学的異方性層に添加しても、ディスコティック液晶性分子を螺旋状にねじれ配向させることができる。

10 【0050】式(1)の重合性基(Q)は、重合反応の種類に応じて決定する。重合性基(Q)の例を以下に示す。

【0051】

【化4】

(D)の例は、LP(またはPL)をLR(またはRL)に変更する以外は、前記の重合性ディスコティック液晶分子の例と同様である。また、二価の連結基(L)の例も、前記の重合性ディスコティック液晶分子の例と同様である。Rのアルキル基は、炭素原子数が1乃至40であることが好ましく、1乃至30であることがさらに好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基の方が好ましく、分岐を有する鎖状アルキル基よりも直鎖状アルキル基の方が好ましい。Rは、水素原子または炭素原子数が1乃至30の直鎖状アルキル基であることが特に好ましい。

40 【0054】光学的異方性層は、液晶性分子、あるいは下記のコ重合性開始剤や任意の添加剤(例、可塑剤、モノマー、界面活性剤、セルロースエステル、1,3,5-トリアジン化合物、カイラル剤)を含む塗布液を、配向膜の上に塗布することで形成する。塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド(例、N,N-ジメチルホルムアミド)、スルホキシド(例、ジメチルスルホキシド)、ヘテロ環化合物(例、ピリジン)、炭化水素(例、ベンゼン、ヘキサン)、アルキルハライド(例、クロロホルム、ジクロロメタン)、エステル(例、酢酸メチル、酢酸ブチル)、ケトン(例、アセトン、メチル

エチルケトン)、エーテル(例、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン)が含まれる。アルキルハライドおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。塗布液の塗布は、公知の方法(例、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法)により実施できる。

【0055】液晶性分子は、実質的に均一に配向していることが好ましく、実質的に均一に配向している状態で固定されていることがさらに好ましく、重合反応により液晶性分子が硬化されていることが最も好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれる。光重合反応が好ましい。光重合開始剤の例には、 α -カルボニル化合物(米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載)、アシロインエーテル(米国特許2448828号明細書記載)、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物(米国特許2722512号明細書記載)、多核キノン化合物(米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載)、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ(米国特許3549367号明細書記載)、アクリジンおよびフェナジン化合物(特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号明細書記載)およびオキサジアゾール化合物(米国特許4212970号明細書記載)が含まれる。光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01乃至20重量%であることが好ましく、0.5乃至5重量%であることがさらに好ましい。ディスコティック液晶性分子の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、 $20\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 乃至 $50\text{ J}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 100 乃至 $800\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。

【0056】光学的異方性層の厚さは、 0.1 乃至 $10\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 0.5 乃至 $5\text{ }\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 1 乃至 $5\text{ }\mu\text{m}$ であることが最も好ましい。ただし、液晶セルのモードによっては、高い光学的異方性を得るために、光学的異方性層を厚く(3 乃至 $10\text{ }\mu\text{m}$)する場合がある。光学的異方性層内の液晶性分子の配向状態は、前述したように、液晶セルの表示モードの種類に応じて決定される。液晶性分子の配*

セルロースアセテート溶液組成

酢化度60.9%のセルロースアセテート	100重量部
トリフェニルホスフェート	7.8重量部
ビフェニルジフェニルホスフェート	3.9重量部
メチレンクロライド	300重量部
メタノール	54重量部
1-ブタノール	11重量部

【0064】別のミキシングタンクに、下記の成分を投入し、加熱攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調

*向状態は、具体的には、液晶性分子の種類、配向膜の種類および光学異方性層内の添加剤(例、可塑剤、バインダー、界面活性剤)の使用によって制御される。

【0057】

【実施例】以下、本発明を具体的に実施例に基づき説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0058】[実施例1]

(偏光板1の作製)透明保護膜として、三酢酸セルロースフィルム(膜厚 $80\text{ }\mu\text{m}$ 、商品名TD80U(富士写真フィルム(株)製)を用いた。透明保護膜を、 1.5 N 水酸化ナトリウム水溶液(55°C)に2分間浸漬してから、室温の水洗浴槽中で洗浄し、 0.1 N の硫酸(30°C)で中和し、再度、室温水洗浴槽中で洗浄し、さらに 100°C の温風で乾燥した。このようにして、透明保護膜の表面を酸化处理した。アルカリ水溶液槽と活性炭(顆粒炭、商品名粒状白鷺KL(武田薬品工業(株)))を充填した浄化装置とを循環させる設備を備えており、アルカリ水溶液を循環させながら、酸化处理を行った。

【0059】延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて、偏光膜を作製した。偏光膜の両側に、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、酸化处理した透明保護膜を貼り付けた。このようにして、偏光板1を作製した。

【0060】[比較例1]酸化处理の際、活性炭を充填した浄化装置を使用しなかった以外は、実施例1と同様に偏光板2を作製した。

【0061】上記実施例1および比較例1について、アルカリ水溶液 100 リットル、活性炭重量 70 g に対して、透明保護膜 6000 m^2 を酸化处理した後のアルカリ水溶液の着色度合いを、分光光度計(測定波長 400 nm)を用いて評価した。また、連続酸化处理後の透明保護膜の表面の汚れを、目視で観察した。

【0062】

【表1】

	実施例1	比較例1
酸化处理液の着色	0.02	2.12
透明保護膜の表面の汚れ	なし	あり

【0063】[実施例2]

(透明支持体の作製)下記の成分をミキシングタンクに投入し、加熱攪拌して、セルロースアセテート溶液を調製した。

製した。

レターデーション上昇剤溶液組成

2-ヒドロキシー-4-ベンジルオキシベンゾフェノン	12重量部
2, 4-ベンジルオキシベンゾフェノン	4重量部
メチレンクロライド	80重量部
メタノール	20重量部

【0065】セルロースアセテート溶液474重量部に、レターデーション上昇剤溶液22重量部を添加し、十分に攪拌して、ドープを調製した。セルロースアセテート100重量部に対するレターデーション上昇剤の量は3重量部である。ドープを流延口から0℃に冷却したドラム上に流延した。溶媒含有率70重量%の状態ですり取り、フィルムの幅方向の両端をピンテンターで固定し、溶媒含有率が3乃至5重量%の領域で、幅方向（機械方向に垂直な方向）の延伸率が3%となる間隔を保ちつつ乾燥した。その後、熱処理装置のロール間を搬送することにより、さらに乾燥し、ガラス転移温度が120℃を超える領域で機械方向の延伸率が実質0%、（剥ぎ*

*取り時に機械方向に4%延伸することを考慮して）幅方向の延伸率と機械方向の延伸率との比が0.75となるように調製して、厚さ107μmのセルロースアセテートフィルムを作製した。作製したフィルムのレターデーションを測定したところ、厚み方向のレターデーションRthは80μm、面内のレターデーションReは11nmであった。

【0066】（第1下塗り層の形成）作製したセルロースアセテートを透明支持体として用いた。透明支持体の上に、下記の組成の塗布液を28ml/m²塗布し、乾燥して第1下塗り層を形成した。

第1下塗り層塗布液組成

ゼラチン	5.42重量部
ホルムアルデヒド	1.36重量部
サリチル酸	1.6重量部
アセトン	391重量部
メタノール	158重量部
メチレンクロライド	406重量部
水	12重量部

【0067】（第2下塗り層の形成）第1下塗り層の上に、下記組成の塗布液7ml/m²塗布し、乾燥して第2下塗り層を形成した。

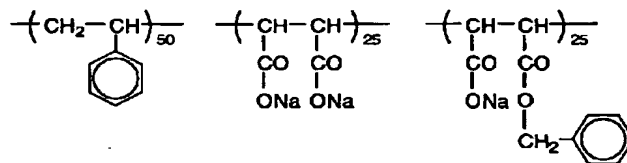
第2下塗り層塗布液組成

下記のアニオン性ポリマー	0.79重量部
クエン酸モノエチルエステル	10.1重量部
アセトン	200重量部
メタノール	877重量部
水	40.5重量部

【0068】

★★【化5】

アニオン性ポリマー



【0069】アニオン性ポリマー

☆面に、下記の組成の塗布液を25ml/m²塗布し、乾燥してバック層を形成した。

【0070】（バック層の形成）透明支持体の反対側の☆

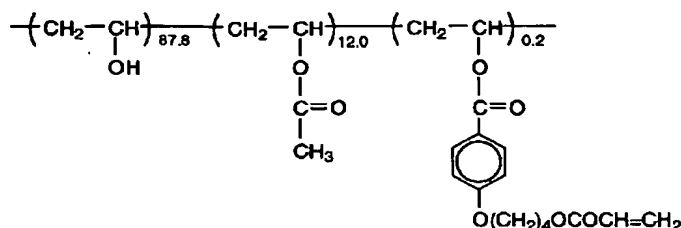
バック層塗布液組成

酢化度55%のセルロースアセテート	6.56重量部
シリカ系マット剤（平均粒径1μm）	0.65重量部
アセトン	679重量部
メタノール	104重量部

【0071】（配向膜の形成）第2下塗り層の上に、下記アルキル変性ポリビニルアルコールの水溶液を塗布し、60℃の温風で90秒間乾燥した後、ラビング処理を行い配向膜を形成した。

【0072】

* * 【化6】

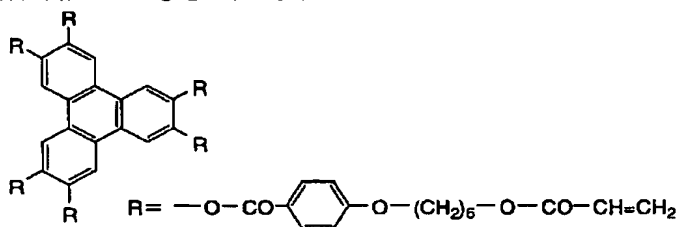


【0073】（光学的異方性層の形成）下記のディスコティック液晶DLC-A 9.1g、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパンアクリレート（V#3.60、大阪有機化学（株））0.9g、セルロースアセテートブチレート（CAB551-0.2 イーストマンケミカル）0.2g、セルロースアセテートブチレート（CAB531-1 イーストマンケミカル）0.05g、イルガキュア-907 3.0g、カヤキュア-DETX（日本化薬（株）製）0.1gを20.67%

10%のメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、ワイヤーバーで塗布（#3バー使用）し、金属の枠に貼りつけて120℃の高温槽中で3分間加熱し、ディスコティック液晶を配向させた後、120℃のまま高圧水銀灯を用いて1分間UV照射し、室温まで放冷して、光学異方性層と透明支持体との積層体を作成した。

【0074】

【化7】



【0075】光学的異方性層の厚さは、1.4μmであった。光学的異方性層と透明支持体との積層体のレターデーションを、配向膜のラビング方向に沿って測定したところ、光学軸の平均傾斜角は15.5°、厚み方向のレターデーション（Rth）は137nm、面内レターデーション（Re）は25nmであった。

【0076】（透明保護膜）透明保護膜として、三酢酸セルロースフィルム（膜厚80μm、商品名TD80U（富士写真フィルム（株）製）を用いた。

【0077】（偏光板2の作製）光学異方性層と透明支持体との積層体、および透明保護膜を、実施例1と同条件で酸化处理した。延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて、偏光膜を作製した。偏光膜の両側に、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、酸

た透明支持体上に、ワイヤーバーで塗布（#3バー使用）し、金属の枠に貼りつけて140℃の高温槽中で3分間加熱し、ディスコティック液晶を配向させた後、徐々に室温に戻し、光学異方性層と透明支持体との積層体を作成した。

【0080】

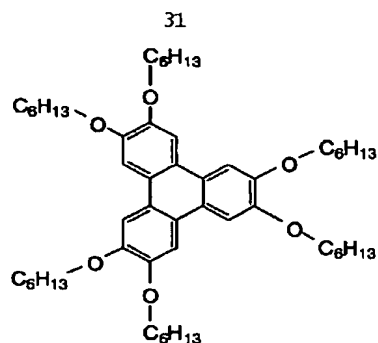
【化8】

【0078】【比較例2】酸化处理の際、活性炭を充填した浄化装置を使用しなかった以外は、実施例2と同様に偏光板4を作製した。

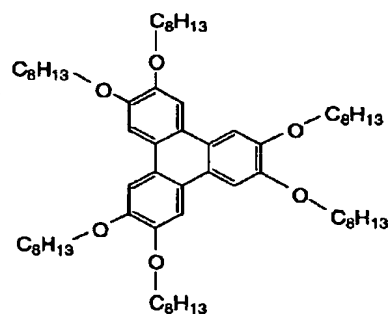
【0079】【比較例3】

（光学的異方性層の形成）下記のディスコティック液晶DLC-B 5.0g、ディスコティック液晶DLC-C 5.0gを18.6gのメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、実施例2と同じ配向膜をラビング処理し

(DLC-B)



(DLC-C)



【0081】 光学的異方性層の厚さは、2 μ mであつた。光学的異方性層と透明支持体との積層体のレターデ*

	実施例2	比較例2	比較例3
鹼化処理液の着色	0.02	5.12	3.50
透明保護膜の表面の汚れ	なし	あり	あり

【0086】

【発明の効果】上記の通り本発明によれば、鹼化処理工程の着色した鹼化処理液を活性炭に接触することで、鹼化処理液の着色成分を除去でき、鹼化処理液を長期間使*

*ーションを、配向膜のラビング方向に沿って測定したところ、光学軸の平均傾斜角は14°、厚み方向のレターデーション(Rth)は130nm、面内レターデーション(Re)は20nmであった。

【0082】(透明保護膜)透明保護膜として、三酢酸セルロースフィルム(膜厚80 μ m、商品名TD80U(富士写真フィルム(株)製)を用いた。

【0083】(偏光板5の作製)光学異方性層と透明支持体との積層体、および透明保護膜を、実施例1と同条件で鹼化処理した。延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて、偏光膜を作製した。偏光膜の両側に、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、鹼化処理した透明保護膜を貼り付けた。このようにして、偏光板5を作製した。

【0084】上記実施例2および比較例2、3について、アルカリ水溶液100リットル、活性炭重量70gに対して、透明保護膜および光学異方性層を積層した透明支持体の各3000m²を鹼化処理した後のアルカリ水溶液の着色度合いを、分光光度計(測定波長400nm)を用いて評価した。また、連続鹼化処理後の透明保護膜の表面の汚れを、目視で観察した。

【0085】

【表2】

※用することができる。また透明保護膜、光学的異方性層を積層した透明支持体の表面に汚れを付着させることなく、鹼化処理することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 武井 建也
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA06 BA27 BA42 BB03
BB33 BB49 BB62 BC04 BC09
BC22
4F073 AA01 AA27 BA03 BB01 EA41
EA55